PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

05-214334

(43)Date of publication of application: 24.08.1993

(51)Int.CI.

CO9K 11/06 H05B 33/14 H05B 33/22

(21)Application number: 04-020031

(22)Date of filing:

05.02.1992

(71)Applicant:

KONICA CORP

(72)Inventor:

NISHIZAKI KOJI

TAKEUCHI SHIGEKI KINOSHITA AKIRA SHIBATA TOYOKO TAMAKI KIYOSHI

(54) ORGANIC THIN-FILM ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject organic thin-film electroluminescent element having a strong luminous intensity at a practical level of high durability by providing one or more layers containing an organic polycyclic compound.

CONSTITUTION: The objective electroluminescent element is obtained by providing one or more layers containing a compound of formula II, III, etc., having 1 to 2 condensed rings formed in an organic compound of formula I and/or a compound containing one or more substituent groups in a compound having 1 to 2 condensed rings formed in the organic compound of formula I. This element has a high maximum brightness and a high half-life of the brightness together and is remarkably improved in practicality. Furthermore, the organic polycyclic compound preferably contains one or more substituent groups such as formula IV.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-214334

(43)公開日 平成5年(1993)8月24日

(51)Int.Cl.5

識別記号

庁内整理番号

技術表示箇所

C 0 9 K 11/06 H05B 33/14

33/22

Z 6917-4H

FI

審査請求 未請求 請求項の数6(全143頁)

(21)出願番号

特願平4-20031

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿 1丁目26番 2号

(22)出願日

平成 4年(1992) 2月5日

(72)発明者 西嵜 浩二

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式

会社内

(72)発明者 竹内 茂樹

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式

会社内

(72)発明者 木下 昭

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会

社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】

(修正有)

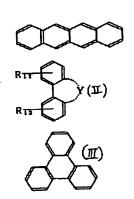
【目的】 発光強度が強くかつ高耐久性の実用レベルの

エレクトロルミネッセンス素子の提供。

I ~III等の有機多環式化合物含有層を、一 【構成】

層以上設けた有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子。

等を示す。



式中R12, R13 はH、ハロゲン(置換)アルキル、(置

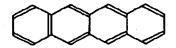
換) 複素環式基等; Y は

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I)で表される有機化合物に縮合環を1若しくは2形成した化合物及び/又は下記一般式(I)で表される有機化合物に縮合環を1若しくは2形成した化合物に置換基を1以上有する化合物を含有する層を、少くとも一層以上設けたことを特徴とする有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子。

【化1】

一般式(I)



【請求項2】 前記一般式(I)で表される有機化合物に縮合環を1若しくは2形成した化合物が、下記一般式(I-a~e)で表される置換基の1種以上を1個以上有することを特徴とした請求項1記載の有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子。

[{£2]

$$\begin{array}{c}
0 \\
R_1 \\
R_2 \\
R_4
\end{array}$$

$$(I - b)$$

〔上記式(I-c)中、R5は、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有する若しくは有しない複素環式基、置換基を有する若しくは有しない複素環式基、置換基を有する若しくは有しない不飽和鎖式炭化水素から誘導された1価の基、置換基を有する若しくは有しない窒素2原子以上を含む基、スチリル基、アニシル基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルボキシル基、アシル基、アシルオキシル基、アラルキル基、アシルアミノ基、アシルオキシル基、水酸基、シアノ基、ニトロ基、スルホ基及びスルホニウム基を表す。〕

[化4]

[上記式 (I-a) 中、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立に、水 素原子、ハロゲン原子、置換基を有する若しくは有しな いアルキル基、置換基を有する若しくは有しない複素環 式基、置換基を有する若しくは有しないアリール基、置 換基を有する若しくは有しない不飽和鎖式炭化水素から 誘導された1価の基、置換基を有する若しくは有しない 窒素2原子以上を含む基、スチリル基、アニシル基、ア ミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アル コキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル 基、アリールオキシカルボニル基、カルボキシル基、ア シル基、アリールオキシル基、アラルキル基、アシルア ミノ基、アシルオキシル基、水酸基、シアノ基、ニトロ 基、スルホ基又はスルホニウム基を表し、R1とR2、R 2とR3、R3とR4は互いに結合して置換基を有する若し くは有しない飽和または不飽和の環構造を形成していて もよい。〕

【化3】

20

(I-c)

$$N-R_5$$

(I-d)

〔上記式(I-d)中、R6~R11 はそれぞれ独立に、 水素原子、ハロゲン原子、置換基を有する若しくは有し ないアルキル基、置換基を有する若しくは有しない複素 環式基、置換基を有する若しくは有しないアリール基、 置換基を有する若しくは有しない不飽和鎖式炭化水素か ら誘導された1価の基、置換基を有する若しくは有しな

い窒素 2 原子以上を含む基、スチリル基、アニシル基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルボキシル基、アシル基、アリールオキシル基、アラルキル基、アシルアミノ基、アシルオキシル基、水酸基、シアノ基、ニトロ基、スルホ基及びスルホニウム基を表し、R6とR7、R7とR8、R8とR9、R9とR10、R10とR11は互いに結合して置換基を有する若しくは有しない飽和または不飽和の環構造を形成してもよい。〕

【化5】

(I-e)

〔上記式(I-e)中Zは、置換基を有する若しくは有しない複素環を表す。〕

【請求項3】 下記一般式(II)で表される有機化合物を含有する層を、少くとも一層以上設けたことを特徴とする有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子。

【化6】

10

20

สก

∡∩

一般式(Ⅱ)

[上記一般式(I)中Yは

 $(\Pi - a)$

 $(\Pi - c)$

$$N-R_{18}$$

 $(\Pi - e)$

を表す。

〔上記式(II及びII-a~d)中、R12~R21はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有する若しくは有しないアルキル基、置換基を有する若しくは有しないアルタリール基、置換基を有する若しくは有しない不飽和鎖式炭化水素から誘導された1価の基、置換基を有する若しくは有しない不飽和鎖式炭化水素から誘導された1価の基、置換基を有する若しくは有しない窒素2原子以上を含む基、スチリル基、アニシル基、アミノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルボキシル基、アシルアミノ基、アシルオキシル基、アラルキル基、アシルアミノ基、アシルオキシル基、アラルキル基、アシルアミノ基、アシルオキシル基、水酸基、シアノ基、アシルアミノ基、アシルオキシル基、水酸基、シアノ基、ニトロ基、スルホ基及びスルホニウム基を表し、R16とR15、R16とR17、R19とR20、R50

(I - b)

(II - d)

 $(\Pi - f)$

20 と R 21 、 R 21 と R 22 、 R 22 と R 23 、 R 23 と R 24 は 互い に 結合して 置換基を 有する 若しくは 有しない 飽和または 不飽和の 環構造を 形成してもよい。 上記式 (II-e) 中 X は、 置換基を 有する 若しくは 有しない 複素環を表す。〕

【請求項4】 下記一般式(III)で表される有機化合物及び/又は下記一般式(III)で表される有機化合物に置換基を1以上有する化合物を含有する層を、少くとも1層以上設けたことを特徴とする有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子。

【化7】

一般式(II)

【請求項5】 前記一般式(III)で表される有機化合物が、下記一般式(III-a~e)で表される置換基を1種以上を1個以上有することを特徴とした請求項4記載の有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子。

[化8]

$$(\mathbf{II} - \mathbf{a})$$

〔上記式(III-c)中、Raは、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有する若しくは有しない複素環式基、置換基を有する若しくは有しない複素環式基、置換基を有する若しくは有しない不飽和鎖式炭化水素から誘導された1 価の基、置換基を有する若しくは有しない窒素 2 原子以上を含む基、スチリル基、アニシル基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルボキシル基、アシル基、アシルオキシル基、アラルキル基、アシルオスルホエウム基を表す。〕

【化10】 (**III**-d)

〔上記式(III-a)中、Rs~Rs はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有する若しくは有しないアルキル基、置換基を有する若しくは有しない複素環式基、置換基を有する若しくは有しない不飽和鎖式炭化水素から誘導された1価の基、置換基を有する若しくは有しない窒素2原子以上を含む基、スチリル基、アニシル基、アミノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシルボニル基、アカルボニル基、アシルをステンルを表し、アシルアミノ基、アシルオキシル基、アラルキルを表し、アシルアミノ基、アシルオキシル基、アシルを表し、RをとRs、RsとRs、RsとRsは互いに結合して置換基を有する若しくは有しない飽和または不飽和の環構

【化9】

 $(\mathbf{II} - \mathbf{c})$

造を形成してもよい。〕

$$N-R_{29}$$

〔上記式 (III-d) 中、Rso~Rss はそれぞれ独立 に、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有する若しくは 有しないアルキル基、置換基を有する若しくは有しない 複素環式基、置換基を有する若しくは有しないアリール 基、置換基を有する若しくは有しない不飽和鎖式炭化水 素から誘導された1価の基、置換基を有する若しくは有 しない窒素2原子以上を含む基、スチリル基、アニシル 基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ 基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカ ルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルボキシ ル基、アシル基、アリールオキシル基、アラルキル基、 アシルアミノ基、アシルオキシル基、水酸基、シアノ 基、ニトロ基、スルホ基及びスルホニウム基を表し、R 30 & R31 \ R31 & R32 \ R32 \ R32 \ R33 \ R33 \ R34 \ R34 とR35 は互いに結合して置換基を有する若しくは有しな い飽和または不飽和の環構造を形成してもよい。〕

【化11】

 $(\mathbf{II} - \mathbf{e})$

〔上記式(III-e)中Wは、置換基を有する若しくは 有しない複素環を表す。〕

【請求項6】 下記一般式(IV)、(V)のいずれかで 表される有機化合物を含有する層を、少くとも一層以上 設けたことを特徴とする有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子。

【化12】

-般式 (IV)

(上記一般式 (IV), (V) 中U, Tは

(N-a)

$$(N-b)$$

(N-c)

$$\bigvee_{0}^{0} N - R_{40}$$

$$(N-d)$$

 $(\mathbf{W} - \mathbf{e})$

を表す。

上記式 (IV-a~IV-d) 中、R 55 ~ R 66 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有する若しくは有しないアルキル基、置換基を有する若しくは有しないアリール基、置換基を有する若しくは有しない不飽和鎖式炭化水素から誘導された1 価の基、置換基を有する若しくは有しない窒素2原子以上を含む基、スチリル基、アニシル基、アミノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルボキシ 50

ル基、アシル基、アリールオキシル基、アラルキル基、アシルアミノ基、アシルオキシル基、水酸基、シアノ基、ニトロ基、スルホ基及びスルホニウム基を表し、R 36 と R 37 、 R 37 と R 38 、 R 38 と R 39 、 R 41 と R 42 、 R 42 と R 43 、 R 43 と R 44 、 R 44 と R 45 、 R 45 と R 46 は互いに結合して置換基を有する若しくは有しない飽和または不飽和の環構造を形成してもよい。上記式(IV-e)中 S は、置換基を有する若しくは有しない複素環を表す。〕

[0001]

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】本発明は薄膜エレクトロルミネッセンス素子に関し、特に平面光源及びフラットディスプレイなどに用いられる薄膜エレクトロルミネッセンス素子に関する。

[0002]

【従来の技術】エレクトロルミネッセンス素子は、有機 発光層および該層を挟んだ一対の対向電極から構成され ており、その発光は一方の電極から注入された電子と、 もう一方の電極から注入された正孔により、発光層内で 再結合がおこり発光体がより高いエネルギー準位に励起 され、励起された発光体が元の基底状態にもどる際にエ ネルギーを光として放出することにより発生する。この ようなキャリア注入型エレクトロルミネッセンス素子 は、発光層として薄膜状有機化合物を用いるようになっ てから発光強度の強いものが得られるようになってき た。例えば、米国特許3,530,325号には発光体として単 結晶アントラセン等を用いたもの、特開昭59-194393号 には正孔注入層と有機発光体層を組合せたもの、特開昭 63-295695号には正孔注入輸送層と有機電子注入輸送層 を組合せたものおよびJpn.Journal of Applied Physic s,vol.27,No2,P269~271には正孔移動層と発光層と電子 移動層を組合せたものなどが開示されており、これらに よりこれまで発光強度は改良されてきた。

【0003】しかしながら上述した構成の従来のエレクトロルミネッセンス素子においては、発光強度は改良されてきてはいるが、耐久性に問題があり、まだ実用レベルの発光強度及び耐久性には達していなかった。従って、より発光強度が強くかつ高耐久性のエレクトロルミネッセンス素子の開発が望まれていた。

[0004]

【発明の目的】本発明は上記の実情に鑑み、本発明の目的は、より発光強度が強くかつ高耐久性の実用レベルのエレクトロルミネッセンス素子を提供することにある。

[0005]

【問題点を解決するための手段】本発明者らは上記の目的を達成するため鋭意努力の研究を重ねた結果、一対の対向電極とこれらによって挟持された一層または複数層の有機化合物層から構成されているエレクトロルミネッセンス素子において、前記多環式化合物を含有する層を少くとも一層以上設けたことを特徴とする有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子により、達成されることを見出した。

[0006]

【発明の具体的構成】前記式(I-a)~(IV-d)中(R1~R46)の表すハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子、弗素原子、沃素原子:置換基を有する若しくは有しないアルキル基としてはメチル基,エチル基,プロピル基,ブチル基,シクロヘキシル基などのアルキル基:置換基を有する若しくは有しない不飽和鎖式炭化水素から誘導された1価の基としてはビニル基,1-プロペ 50

ニル基、アリル基、イソプロペニル基、1-プテニル基、 2-ブテニル基, 2-ペンテニル基, エチニル基などの不飽 和鎖式炭化水素から誘導された1価の基;置換基を有す る若しくは有しない複素環式基としてはピペリジル基。 ピペリジノ基,ピローリル基,フリル基,チェニル基, イミダゾリル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、ピリ ジル基、チアゾリル基、ピリダジニル基、ピリドンより なる1価の基、モルホリニル基、モルホリノ基、オキサ ゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、ピ リミジニル基、ピラジニル基、ピラニル基、ベンゾイミ ダゾリル基,ベンゾチアゾリル基,ベンゾオキサゾリル 基、キノリル基などの複素環式基;置換基を有する若し くは有しないアリール基としてはフェニル基,ナフチル 基、アントニル基、キシリル基、ビフェニル基、フェナ ントリル基などのアリール基:置換基を有する若しくは 有しない窒素2原子以上を含む基としてはアゾ基、フェ ニラゾ基,ナフチラゾ基,ヒドラニゾ基,ヒドラゾ基, アゾキシ基,アジド基,ジアゾアミノ基,アミディノ 基、ウレイレン基、グアニディノ基などの窒素2原子以 上を含む基:アルコキシル基としてはメトキシル基。エ トキシル基、プロポキシル基、ブトキシル基、ペンチル オキシル基、ヘキシルオキシル基などのアルコキシル 基:アルコキシカルボニル基としてはメトキシカルボニ ル基、エトキシカルボニル基、プトキシカルボニル基な どのアルコキシカルボニル基;アミノカルボニル基とし てはアニリノカルボニル基,ジメチルアミノカルボニル 基,ラルバモイル基,アラニル基などのアミノカルボニ ル基:アリールオキシカルボニル基としてはナフチルオ キシカルボニル基、キシリルオキシカルボニル基、フェ ノキシカルボニル基などのアリールオキシカルボニル 基:アシル基としてはホルミル基、アセチル基、プロピ オニル基、ブチリル基、パレリル基、オアルミトイル 基,ステアロイル基,オレオイル基,ベンゾイル基、ト リオイル基、サリチロイル基、シンナモイル基、ナフト イル基、フタロイル基、オキサリル基、マロニル基、ス クシニル基、フロイル基などのアシル基:アリールオキ シル基としてはフェノキシ基、トリルオキシ基などのア リールオキシル基; アラルキル基としてはベンジル基. フェネチル基などのアラルキル基:アシルアミノ基とし てはアセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ブチリ ルアミノ基などのアシルアミノ基:アシルオキシル基と してはアセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、プチ リルオキシ基などのアシルオキシル基である。

12

【0007】前記の置換基とは、水素原子、ハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基などのアルキル基、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-プテニル基、2-ペンテニル基、エチニル基などの不飽和鎖式炭化水素から誘導された1価の基、ピペリジル基、ピペリジノ基、ピローリル基、フリル基、チェニル基、

イミダゾリル基,ピラゾリル基,トリアゾリル基,ピリ ジル基,チアゾリル基,ピリダジニル基,ピリドンより なる1価の基,モルホリニル基,モルホリノ基,オキサ ゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、ピ リミジニル基、ピラジニル基、ピラニル基、ベンゾイミ ダゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾオキサゾリル 基、キノリル基などの複素環式基、フェニル基、ナフチ ル基,アントニル基,キシリル基,ビフェニル基,フェ ナントリル基などのアリール基、アゾ基,フェニラゾ 基, ナフチラゾ基, ヒドラニゾ基, ヒドラゾ基, アゾキ 10 シ基、アジド基、ジアゾアミノ基、アミディノ基、ウレ イレン基、グアニディノ基などの窒素2原子以上を含む 基、スチリル基、アニシル基、アミノ基、アルキルアミ ノ基、ジアルキルアミノ基、メトキシル基、エトキシル 基、プロポキシル基、ブトキシル基、ペンチルオキシル 基、ヘキシルオキシル基などのアルコキシル基、メトキ シカルボニル基、エトキシカルボニル基、プトキシカル ボニル基などのアルコキシカルボニル基、アニリノカル ボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、ラルバモイル 基、アラニル基などのアミノカルボニル基、ナフチルオ 20 キシカルボニル基、キシリルオキシカルボニル基、フェ ノキシカルボニル基などのアリールオキシカルボニル 基、カルボキシル基、ホルミル基、アセチル基、プロピ オニル基、ブチリル基、パレリル基、オアルミトイル 基、ステアロイル基、オレオイル基、ベンゾイル基、ト リオイル基、サリチロイル基、シンナモイル基、ナフト イル基、フタロイル基、オキサリル基、マロニル基、ス クシニル基、フロイル基などのアシル基、フェノキシ 基、トリルオキシ基などのアリールオキシル基、ベンジ ル基,フェネチル基などのアラルキル基、アセチルアミ 30 ノ基、プロピオニルアミノ基、ブチリルアミノ基などの アシルアミノ基、アセチルオキシ基、プロピオニルオキ シ基、ブチリルオキシ基などのアシルオキシル基、水酸 基、シアノ基、ニトロ基、スルホ基またはスルホニウム 基を表す。

【0008】縮合環とは、環の構成原子の内2個以上の 原子が他の環と共有して結合している炭素環や複素環な どにより形成された環式構造のことを言う。

【0009】前記一般式(I)で表される有機化合物に 1個若しくは2個の縮合環を形成した化合物及び前記一 40 般式 (I) で表される有機化合物に1個若しくは2個の 縮合環を形成した化合物に置換基を1以上有する化合物 の具体例として、次に示すものを挙げることができる。

[0010]

【化13】

(I-1)(I-2)(I-3)(I-4)

(1-5)

[0011] 【化14】

(1-12)

15

(1-11)

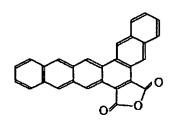
16

(1-7)

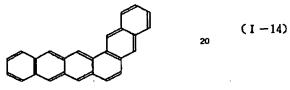
(1-6)

(1-8)

(1-13)



(1-9)



(1-10)

[0012] [0013] [化15] 30 [化16]

17

(1-15)

[0014] [化17]

(I-16)

20

30

以下の例示化合物は、一般式 (I') で表される下記構造化合物の置換 基 P のみを記載する。

一般式(I')

(I-18)

(I-19)

(1-20)

(1-21)

[0015]

$$\bigvee_{N}^{N}$$
 F

(1-23)

$$O$$
 N
 Br

(I-24)

(I-25)

(1-26)

(1-27)

[0016]

23

(1-28)

(1-29)

(I - 30)

(I-31)

(1-32)

$$\begin{array}{c|c}
O \\
N \\
N \\
N \\
N \\
N \\
C F_{S}
\end{array}$$

[0017]

25

(1-33)

(I-34)

(1-35)

(1-36)

(1-37)

[0018]

【化21】

28

$$(I - 38)$$

$$\begin{array}{c}
O \\
N
\end{array}$$

$$O H C O N H -$$

$$I$$

(I - 39)

(I-40)

$$OH CONH$$

$$OH CONH$$

(I -41)

(I-42)

$$\begin{array}{c}
O \\
N
\end{array}$$

[0019]

【化22】

29

(1-43)

(I-44)

(I-45)

(1-46)

$$\bigvee_{N}^{N}$$

(1-47)

(I - 48)

[0020]

【化23】

31

$$(I-49)$$

(1-50)

(I-51)

(1-52)

$$\bigvee_{N}^{C\ell} C\ell$$

(1-53)

(1-54)

$$\bigcap_{N} C\ell$$

[0021]

(I -55)

(I-56)

(1-57)

(1-58)

[0022]

35

(1-59)

(I -60)

(I-61)

(1-62)

[0023]

37

(1-63)

$$\begin{array}{c}
0\\
N\\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
N\\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
C_{2}H_{5}
\end{array}$$

(I-64)

(1-65)

(1-66)

(1-67)

[0024]

【化27】

(I - 69)

$$\begin{array}{c}
O \\
N - C H_2 - C H_3
\end{array}$$

(1-70)

(I - 71)

(1-72)

(I - 73)

[0025]

41

(I - 74)

(I-75)

(1-76)

$$\bigcup_{CH_3}^{O}$$

(I-77)

(I-78)

(1-79)

【0026】 【化29】

[0027] 【化30】

(1-81)

(1-80)

(I - 82)

(1-83)

(1-84)

(I - 85)

45

(1-86)

(1-87)

(1-88)

(1-89)

$$\begin{array}{c}
0 & C\ell \\
N & C\ell
\end{array}$$

(1-90)

(I - 91)

[0028]

【化31】

(1-92)

(1-93)

(I-94)

(1-95)

(1-96)

(1-97)

[0029]

【化32】

(I-99)

(I-100)

(1-101)

(1-102)

(1-103)

[0030]

51

(I-104)

$$N-NH$$

(I-105)

(I-106)

(I-107)

(I-108)

(I-109)

[0031]

【化34】

(I-110)

(I-111)

$$\bigvee_{N-C}^{N-C} H_2 \bigvee_{S}$$

(I-112)

(I -113)

(1-114)

[0032]

55

(I-115)

(I-116)

(I-117)

(I-118)

$$\begin{array}{c}
0 \\
N - C_3 H_6 - \end{array}$$

(I-119)

[0033]

57

(I-120)

$$N - N = N - N$$

(I-121)

(I-122)

(I-123)

$$N SO_2-$$

(I-124)

$$N = S$$

[0034]

【化37】

(I-125)

59

(I-126)

$$\bigvee_{O}^{O} N - \bigvee_{S} - C \ell$$

(I-127)

(I-128)

$$N-CH_2$$

(I-129)

(I-130)

$$\begin{array}{c}
O \\
N - C H_2 - C \ell
\end{array}$$

【0035】これらはあくまでも、説明のために示した 具体例であり本発明を限定するものではない。

【0036】前記一般式(I)で表される有機化合物に 1個若しくは2個の縮合環を形成した化合物は、公知の 方法により容易に合成することができる。

【0037】(合成例1) 亜鉛粉末2.2gと結晶3-(o-トルオイル)-フェナントレンン6.6gを混合し、この混合物を400~420℃で2時間加熱した。生成物を減圧下キシレンで2回の蒸留再結晶を行ったところ、1.34gの黄金色結晶の1.2.6.7-ジベンゾアントラセン(I-1)が1.34g得られた。

【0038】(合成例2)5%Pd-C20mgとドコサヒ

ドロヘキサセン43.9 mg (0.000128 mole)を混合し、この混合物を易融合金浴中で250 %から330 %まで温度を上昇させ80分間加熱し反応を終了することにより、暗青緑色結晶のヘキサセン(I-12)が30 mg得られた。

【0039】(合成例3)シクロへキサン-1,4-ジオンとo-フタルアルデヒド2分子を水酸化カリウム水溶液中で縮合させ、生成したペンタセン-6,13-キノンをシクロヘキサノール中でアルミニウムにより還元することによりペンタセン(I-10)を得た。

【0040】以下に合成例を合成反応式によって示す。 【0041】

【化38】

61

.

(合成例1)

(合成例2)

(合成例 5)

$$\frac{h \nu \quad I_2}{(\kappa \nu \forall \nu)} \qquad (1-6)$$

又は

$$\frac{h \nu \quad I_2}{(\langle v \forall v \rangle)} \qquad (I-6)$$
(It 3 9)

[0042]

63

(合成例6)

$$\begin{array}{c}
C H_2 - \overset{\circ}{P} (C_6 H_5)_3 B r^{\Theta} \\
C H_2 - \overset{\circ}{P} (C_6 H_6)_8 B r^{\Theta}
\end{array} + O$$

$$\begin{array}{c}
(I - 4)
\end{array}$$

【0043】前記一般式(I)で表される有機化合物に 1個若しくは2個の縮合環を形成した化合物に、(Ia)から(I-e)で表される置換基を1以上有する化 合物も、公知の方法にて容易に合成できる。 【0044】 【化40】

20

30

[0045]

67

(合成例10) - A-C1-ナフタレン 室素ガス
(I-16)

【0046】前記一般式(II)で表される有機化合物の 具体例としては、次に示すものを挙げることができる。 【0047】 【化42】

69

(n-6)

ŅΗ₂

70

(n-2)

(II - 1)

(II - 7)

ЙНСОСН₃

(II - 3)

(I - 8)

(1 - 4)

(**I** – 9)

(1 - 5)

ŅO2

(II - 10)

[0049] 【化44】

[0048]

【化43】

71

(II - 12)

(II — 13)

(II - 14)

(II-15)

[0050]

73

(II - 16)

(II -17)

 $(\Pi - 18)$

(II-19)

(II - 20)

[0051]

75

(II - 21)

N CH3

(n-22)

N Ce

(II - 23)

N Br Br

(II - 24)

O NO S

 $(\pi - 25)$

C C H S C H S

[0052] [化47]

77

$$(\Pi - 26)$$

(II - 27)

(II - 28)

 $(\pi - 29)$

(n-30)

[0053]

【化48】

79

 $(\Pi - 31)$

 $(\Pi - 32)$

(II - 33)

(11 - 34)

 $(\Pi - 35)$

[0054]

【化49】

81

 $(\Pi - 36)$

 $(\Pi - 37)$

 $(\Pi - 38)$

 $(\Pi - 39)$

(II - 40)

[0055]

【化50】

 $(\Pi - 41)$

 $(\Pi - 42)$

(II - 43)

(1 - 44)

(11-45)

[0056]

【化51】

85

(II - 46)

(II - 47)

(11-48)

(II - 49)

(II — 50)

[0057]

【化52】

87

(II-51)

(II - 52)

 $(\Pi - 53)$

$$\bigcup_{0}^{0} N - \bigcup_{C \ell}$$

 $(\pi - 54)$

 $(\Pi - 55)$

[0058]

【化53】

(1 - 56)

(II - 57)

 $(\Pi - 58)$

(**n**-59)

(II - 60)

[0059]

【化54】

91

(11-61)

 $(\Pi - 62)$

(II - 63)

 $(\Pi - 64)$

 $(\Pi - 65)$

[0060]

【化55】

93

(II - 66)

$$(\Pi - 67)$$

$(\Pi - 68)$

$$(\Pi - 69)$$

$$(\Pi - 70)$$

[0061]

【化56】

 $(\Pi - 71)$

(II - 72)

 $(\Pi - 73)$

(II - 74)

 $(\pi - 75)$

[0062]

【化57】

97

(II - 76)

 $(\Pi - 77)$

 $(\Pi - 78)$

 $(\Pi - 79)$

 $(\Pi - 80)$

[0063]

【化58】

99

 $(\pi - 81)$

(II - 82)

 $(\Pi - 83)$

 $(\Pi - 84)$

(1 - 85)

$$N-N=N-$$

[0064]

【化59】

101

(1 - 86)

 $(\Pi - 87)$

 $(\pi - 88)$

(n-89)

 $(\pi - 90)$

[0065]

【化60】

103

(II - 91)

(II — 92)

(II — 93)

(11-94)

(II - 95)

[0066]

【化61】

105

 $(\Pi - 96)$

 $(\Pi - 97)$

 $(\Pi - 98)$

(II — 99)

(II - 100)

[0067]

【化62】

107

(II-101)

(II-102)

 $(\Pi - 103)$

 $(\Pi - 104)$

(II - 105)

[0068]

【化63】

109

$$(II - 106)$$

$$OH CONH$$

$$Br$$

$$(II - 107)$$

$$OH CONH$$

$$CF$$

$$(\Pi - 108)$$

$$O + CONH$$

$$CN$$

$$(II - 109)$$

$$OH CONH$$

$$N = N$$

$$(\Pi - 110)$$

$$OH CONH$$

$$NO_{2}$$

$$(II-111)$$

$$OH CONH$$

$$N=N$$

$$(II - 112)$$

$$OH CONH$$

$$CH_{3}$$

$$(II-113)$$

$$OH CONH$$

$$N=N-$$

$$(II-114)$$
OH CONH-OCH,

$$(II-115)$$

$$OH CONH$$

$$C\ell$$

[0070] [化65]

50

$$(II-116)$$

$$OH CONH CH3$$

$$CH3$$

$$(\Pi - 117)$$

$$OH CONH$$

$$CF_3$$

$$OH CONH$$

$$(\Pi - 118)$$

$$OH CONH$$

$$C\ell$$

【0071】 【化66】

(II – 121)

(II – 122)

(II – 122)

(II – 123)

115

【0072】これらはあくまでも、説明のために示した 具体例であり本発明を限定するものではない。 【0073】前記一般式(II)で表される有機化合物 も、公知の方法、例えばJ.Chem. Soc.,C、1971年、1256 頁に記載されている方法等で容易に合成することができ る。

【0074】(合成例12)ジフェン酸(2.4g)を水(250cc)に懸濁させ、過酸化水素を加えて6時間沸騰させると、油状析出物が合成された。

【0075】冷却後、析出物を濃硫酸(5.0g)でアルカリ処理して、未反応ジフェン酸を除くことにより純粋に近いベンゾクマリン(II-4)1.7g(収率87%)が得られた。

【0076】得られたベンゾクマリンのmpは92~4℃であった。

【0077】(合成例13)フェナントレン-9,10-キノンモノイミン(3.0g)、無水酢酸(24ml)及びルスホン酸(3滴)を15分間還流し、その後冷却した。緑黄色の沈澱物を収集しエタノールで洗浄した。クロロホルム-エタノールにより再結晶することにより黄色針状結晶(II-2)(1.8g収率57%、mp256~258℃)が得られた。

【0078】前記合成例の合成反応式を以下に示す。 【0079】 【化67】

30

117

(合成例12)

$$HOOC \longrightarrow COOH \xrightarrow{H_2O_2} \longrightarrow O$$

$$(II-4)$$

(合成例13)

(合成例14)

$$\bigcap_{N} \bigcap_{N} \bigcap_{(\pi-2)} \bigcap_$$

【0080】前記一般式(III)で表される有機化合物 に置換基を1以上有する化合物の具体例としては、次に示すものが挙げられる。但し一般式(III')で表される化合物のQのみを例示する。

[0082] [化69]

[0081]

【化68】

一般式 (II ')

120

例示化合物

(**m**-1)

(II-2)

$$\frac{1}{N}$$

(m-3)

(m-4)

(m-5)

(m-6)

[0083]

121

(m-7)

$$O$$
 Br

(m-8)

(m-8)

(m-10)

(III - 11)

(m - 12)

[0084]

【化71】

123

(m-13)

$$(III - 14)$$

(III — 15)

$$OH CONH$$

$$Br$$

(m-16)

(III - 17)

$$\begin{array}{c|c}
O \\
N \\
N \\
N \\
N \\
N \\
C \\
N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
O \\
N \\
C \\
N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
O \\
N \\
C \\
N
\end{array}$$

[0085]

126

$$(III - 18)$$

(M - 19)

$$N = N - N = N$$

(m-20)

(III - 21)

$$\begin{array}{c}
O \\
N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
O \\
N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
O \\
N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
O \\
F
\end{array}$$

(m-22)

[0086]

【化73】

128

$$(III - 23)$$

(III - 24)

$$OHCONH$$

$$N=N$$

(m-25)

$$OH CONH CH3$$

$$OH CONH CH3$$

(m-26)

$$\begin{array}{c|c}
C F_3 \\
O H C O N H
\end{array}$$

(III - 27)

[0087]

【化74】

129

(m-28)

(m-29)

О N – Н

(m - 30)

0 N-CH₃

(III - 31)

N-O-CH₃

(m-32)

N-CH2-CH3

(m-33)

○ N - C H 2 - C H 2 O H
○ [化7 5]

[8800]

132

$$(III - 34)$$

(m-35)

(III - 36)

(m-37)

$$\sqrt[n]{N}$$

(m-38)

(III - 39)

[0089] [化76]

133

(Ⅲ - 40)

[0090] 【化77]

(m-41)

O C H 3

(III — 42)

O CH₃

(m-43)

O CH₃

(III - 44)

 $\bigvee_{0}^{N} - C \ell$

(III - 45)

 $\bigvee_{0}^{0} N - \bigvee_{C \ell}$

135

(III - 46)

$$\bigvee_{0}^{0} N - \sum_{C_{\ell}}$$

(III - 47)

$$\bigvee_{0}^{C} \bigvee_{C}^{C} \ell$$

(m-48)

(m-49)

(m-50)

(III - 51)

[0091]

137

$$(m-52)$$

$$(m-54)$$

$$(III - 55)$$

$$(m-56)$$

$$(III - 57)$$

[0092]

【化79】

139

(**Ⅲ** −58)

(m-59)

(m-60)

(m-61)

(m-62)

(III - 63)

$$\begin{array}{c}
O \\
N \\
\longrightarrow \\
O \\
H_{2}
\end{array}$$

[0093]

【化80】

141

(III — 64)

O C H₃

(III - 65)

N OCH3

(III - 66)

N-CH₂—CH₃

(III - 67)

(**II** -68)

$$\bigvee_{0}^{N-NH-}$$

(III - 69)

[0094]

【化81】

(III - 70)

$$\begin{array}{c}
C H_2 - C H_2 \\
C H_2 - C H_2
\end{array}$$

(III - 71)

(III - 72)

$$\begin{array}{c}
O \\
N - C_2 H_4 \longrightarrow C H_3
\end{array}$$

(m-73)

(III - 74)

(III - 75)

[0095]

【化82】

145

(m-76)

(III - 77)

$$\bigcup_{0}^{N} N - \bigcup_{1}^{N} N = N - \bigcup_{1}^{N} N =$$

(m-78)

(m - 79)

(m - 80)

$$\begin{array}{c}
0 \\
N \\
SO_2
\end{array}$$

(m-81)

$$N-N$$

[0096]

【化83】

147

(III — 82)

(III — 83)

$$\begin{array}{c}
0\\
N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
C \ell
\end{array}$$

(m - 84)

$$\sqrt[0]{N-\sqrt[3]{S}}$$

(m-85)

$$\begin{array}{c}
0 \\
N - C H_2 \\
S
\end{array}$$

(III - 86)

(III - 87)

$$\bigcup_{0}^{O} N - C H_{2} - C \ell$$

[0097]

【化84】

149

(m - 88)

(m - 83)

$$\begin{array}{c}
0 \\
N-CH_2 \\
S
\end{array}$$

(III - 90)

(III - 91)

(III — 92)

[0098]

151

(III - 93)

(m-94)

(m-95)

(m - 96)

(III — 97)

(II - 98)

$$\bigvee_{N = 1}^{N} \bigvee_{N = 1}^{N} N$$

[0099]

【化86】

153

(III — 99)

(III — 100)

(m-101)

(m-102)

(III — 103)

(III - 104)

[0100]

【化87】

155

(m-105)

(III - 106)

$$\bigcup_{N}^{O} Br$$

(m-107)

$$\bigcup_{N}^{N} C \ell$$

(m-108)

(III - 109)

[0101]

ø.

【化88】

157

(III - 110)

(m-111)

(m-112)

(**m** – 113)

(III - 114)

[0102]

【化89】

159

(III - 115)

N

(III - 116)

 $\begin{array}{c}
0\\
N\\
\end{array}$ $\begin{array}{c}
0\\
C_{2}H_{5}
\end{array}$

(III - 117)

 $\frac{1}{N}$

(III - 118)

N S

【0103】 これらはあくまでも、説明のために示した 30 具体例であり本発明を限定するものではない前記一般式 (III) で表される有機化合物及び前記一般式 (III) で 表される有機化合物に置換基を有する化合物も公知の方 法に容易に合成できる、例えば J.Org.Chem. 28 (10) 27 08~13 (1963) 記載方法により (III-28) を得ること

1963) 記載方法により (III-28) を得ること O H H 2 R M H 2

【0106】前記一般式(IV)で表される有機化合物の 具体例としては、次に示すものを挙げることができる。 但し置換基Uのみを例示する。 ができる。更に(IIIー28)に脱水縮合反応を行うこと により他の化合物も容易に得られる。

【0104】(合成例14)

[0105]

【化90】

$$R \longrightarrow \bigcap_{N} \bigcap_{F} R$$

[0107] [化91]

161

例示化合物

$$(N-1)$$

(N-2)

(v-3)

(W-4)

(N-5)

(w-6)

[0108]

163

(IV-7)

$$N$$
 Br

(N-8)

(N-8)

(N-10)

(IV-11)

 $(N-12)^{-1}$

[0109]

【化93】

165

(N-13)

(N-14)

$$\begin{array}{c|c}
O \\
N \\
C \\
\ell
\end{array}$$

(IV - 15)

$$OH CONH$$

$$N = N$$

(N-16)

(IV - 17)

[0110]

168

$$(IV - 18)$$

(N-19)

(IV - 20)

(N-21)

(IV - 22)

$$\begin{array}{c}
O \\
N
\end{array}$$

$$O H C O N H -$$

$$I$$

[0111]

【化95】

170

$$(IV - 23)$$

(N-24)

(IV - 25)

$$OH CONH CH3$$

$$OH CONH CH3$$

(IV - 26)

$$\begin{array}{c|c}
C F_3 \\
N & C\ell
\end{array}$$

(N-27)

[0112]

【化96】

171

(IV - 28)

(IV - 29)

О N-Н

(IV - 30)

N-CH₃

(IV - 31)

N-O-CH₃

(IV - 32)

N-CH2-CH3

(IV - 33)

N - C H 2 - C H 2 O H

【化97】

[0113]

173

(IV - 34)

$$\begin{array}{c}
O \\
N-CH_2-CH_2-NH_2
\end{array}$$

(IV - 35)

$$\begin{array}{c}
O \\
N - O - C H_2 - C H_3
\end{array}$$

(IV - 36)

(IV - 37)

$$\sqrt{N-}$$

(IV - 38)

(N-39)

[0114] [化98]

[0115] 【化99】

(IV - 41)

(IV - 40)

CH3

(IV - 42)

СНs

(IV - 43)

ÇН₃ 20

(IV - 44)

(IV - 45)

176

40

177

(IV - 46)

$$\begin{array}{c}
0 \\
N \\
C_{\ell}
\end{array}$$

(IV - 47)

(IV - 48)

(N-49)

(N-50)

(IV - 51)

[0116]

【化100】

180

$$(IV - 52)$$

$$(IV - 53)$$

$$\begin{array}{c}
O & C\ell \\
N & C\ell
\end{array}$$

$$(N-54)$$

$$(IV - 55)$$

$$(N-56)$$

$$(IV - 57)$$

[0117]

【化101】

$$(N - 58)$$

$$(IV - 59)$$

$$(N - 60)$$

$$(N - 61)$$

$$(IV - 62)$$

$$(IV - 63)$$

[0118]

183

(N - 64)

(IV - 65)

(IV - 66)

(IV - 67)

(N - 68)

$$N-NH$$

(IV - 69)

[0119]

【化103】

(IV - 70)

(IV - 71)

(IV - 72)

(1V - 73)

(IV - 74)

(IV - 75)

[0120]

【化104】

188

$$(IV - 76)$$

$$(IV - 77)$$

$$N = N$$

$$(IV - 78)$$

$$(1V - 79)$$

$$(N - 80)$$

$$\begin{array}{c}
0 \\
N \\
SO_2
\end{array}$$

(v - 81)

[0121]

【化105】

189

(IV - 82)

(IV - 83)

$$\bigvee_{0}^{0} N - \bigvee_{S} C \ell$$

(IV-84)

$$\sqrt[0]{N-\sqrt[3]{S}}$$

(N-85)

$$\bigvee_{0}^{N-C} H_{2} \bigvee_{S}$$

(N-86)

(IV - 87)

[0122]

【化106】

191

(IV - 88)

(IV - 89)

(IV - 90)

(N - 91)

(IV - 92)

[0123]

(rv - 93)

(IV - 94)

$$\begin{array}{c}
0\\
N-\\
N-\\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
N+\\
\end{array}$$

(IV - 95)

(N - 96)

$$\sqrt{N}$$

(IV - 97)

(IV - 98)

[0124]

【化108】

195

(N-99)

(IV-100)

(N-101)

(IV-102)

(IV - 103)

(IV-104)

[0125]

197

(IV - 105)

(N-106)

$$\bigcup_{N}^{Br}$$

(IV-107)

(IV - 108)

(IV-109)

[0126]

【化110】

199

(N-110)

(IV - 111)

(IV - 112)

(IV - 113)

(IV - 114)

[0127]

【化111]

201

(IV - 115)

(N-116)

(IV - 117)

(IV - 118)

$$\bigcup_{N}^{0}$$
S

[0129]

【化112】

【0128】前記一般式 (V) で表される有機化合物の 30 具体例としては、次に示すものを挙げることができる。 但し置換基Tのみを例示する。

204

例示化合物

$$(v-2)$$

$$(v-3)$$

$$(v-4)$$

$$(V-5)$$

$$(v-6)$$

[0130]

205

(V-7)

(v-8)

(v-9)

(v-10)

(V-11)

(v-12)

[0131]

【化114】

208

$$(V-13)$$

$$(V-14)$$

(V-15)

$$OH CONH$$

$$Br$$

$$(V-16)$$

$$(V-17)$$

[0132]

(V-18)

210

$$OH CONH-$$

$$N = N -$$

$$N = N -$$

$$OH CONH$$

$$(v-20)$$

$$(V-21)$$

$$(v-22)$$

$$OH CONH-$$

$$N=N-$$

[0133]

【化116】

212

$$(V-24)$$

$$OHCONH$$

$$OHCONH$$

$$C\ell$$

$$(v-25)$$

$$(V-26)$$

$$OH CONH \longrightarrow C F_3$$

$$N = N$$

$$(V-27)$$

[0134]

【化117】

$$(V-28)$$

$$(V-29)$$

$$N-H$$

$$(v - 30)$$

$$(v-31)$$

$$(v-32)$$

$$(v-33)$$

[0135]

【化118】

215

(V - 34)

(V - 35)

(V - 36)

(V - 37)

(V - 38)

(V - 39)

[0136] [化119]

217

[0137] [化120]

N CH₃

(V-40)

(V-41) O N-CH₈

(V-42) O C H₃

O C H₃

(V-44)

(V-45) 0 N-

219

(V-46)

(V-47)

$$\bigvee_{0}^{C} \bigvee_{0}^{C} e$$

(v-48)

$$\bigcap_{O} N - \bigcap_{C\ell} C\ell$$

(v-49)

(V - 50)

(V-51)

[0138]

【化121】

221

(V-52)

(V - 53)

(V-54)

(V - 55)

(V - 56)

(V-57)

[0139]

【化122】

224

$$(V-58)$$

(V-59)

(V - 60)

(V-61)

(v - 62)

(v-63)

[0140]

【化123】

225

$$(V-64)$$

(V - 65)

(V-66)

(V-67)

(v-68)

(V - 69)

[0141]

【化124】

227

(V - 70)

(V - 71)

(v - 72)

(v - 73)

(V-74)

(V - 75)

[0142]

【化125】

229

(V - 76)

(v-77)

$$\begin{array}{c}
0 \\
N - N = N - N
\end{array}$$

(V - 78)

(v - 79)

(V-80)

(v-81)

[0143]

【化126】

231

(v-82)

(v-83)

$$\bigcup_{0}^{0} N - \bigcup_{S} C \ell$$

(V-84)

(V - 85)

$$\begin{array}{c}
0 \\
N-CH_{2} \\
S
\end{array}$$

(v-86)

(V - 87)

$$\bigvee_{0}^{O} N - CH_{2} - C\ell$$

[0144]

【化127】

233

(v - 88)

(v - 89)

(v - 90)

(v-91)

(V - 92)

[0145]

【化128】

235

(V - 93)

$$\begin{array}{c}
0 \\
N \longrightarrow N \\
0 \longrightarrow 0
\end{array}$$

(V - 94)

(v-95)

(V - 96)

(V - 97)

(v-98)

[0146]

【化129】

237

(v - 99)

(V-100)

(V-101)

(v-102)

(V - 103)

(V-104)

[0147]

239

(V-105)

(V-106)

$$\bigcap_{N \to Br}^{Br}$$

(V-107)

(V-108)

(v - 109)

[0148]

【化131】

241

$$(v-110)$$

$$(v-111)$$

$$(v-112)$$

$$(v-113)$$

$$(V-114)$$

[0149]

243

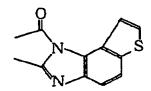
(V - 115)

N

(V-116)

(V-117)

(V - 118)



【0150】これらはあくまでも、説明のために示した 具体例であり、本発明の請求の範囲を限定するものでは 無い。

【0151】前記一般式(IV)及び(V)で表される有機化合物も、公知の方法にて容易に合成できる。

【0152】(合成例15) クリセンを無水マレイン酸と共に加熱し、クロラニルを加えて反応させることにより付加及び脱水素反応を起こす事によりベンゾピレンカルボン酸無水物(IV-28) を合成することができる。

【0153】(合成例16)合成例15により合成した(IV -28)に0-フェニレンジアミンを非反応性溶媒、好ましくはN-チメルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド等の非プロトン性溶媒;キノリン等の塩基性溶媒;α-C1-ナフタレン、0-ジクロロベンゼン等の塩素系溶剤の単独又は混合溶媒中、室温以上好ましくは150~250℃の温度条件下で縮合反応させることにより(IV-1)を合成することができる。

【0154】(合成例17) 同様に合成例15により合成した(IV-28) に2.3-ジアミノナフタレン非反応性溶媒、好ましくはN-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド等の非プロトン性溶媒;キノリン等の塩基性溶媒;

α-C1-ナフタレン、0-ジクロロベンゼン等の塩素系溶剤 の単独又は混合溶媒中、室温以上好ましくは150~250℃ の温度条件下で縮合反応させることにより(IV-2)を 合成することができる。

【0155】(合成例18) 同様に合成例15により合成した(IV-28)にアニリンを非反応性溶媒、好ましくはN-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド等の非プロトン性溶媒:キノリン等の塩基性溶媒:α-C1-ナフタレン、0-ジクロロベンゼン等の塩素系溶剤の単独又は混合溶媒中、室温以上好ましくは150~250℃の温度条件下で縮合反応させることにより(IV-37)を合成することができる。

【0156】(合成例19) 同様に合成例15により合成した(IV-28)に1,8-ジアミノナフタレンを非反応性溶媒、好ましくはN-メチルピロリドン、N.N-ジメチルホルムアミド等の非プロトン性溶媒:キノリン等の塩基性溶媒:α-C1-ナフタレン、0-ジクロロベンゼン等の塩素系溶剤の単独又は混合溶媒中、室温以上好ましくは150~250℃の温度条件下で縮合反応させることにより(IV-95)を合成することができる。

【0157】前記合成例15及び16の合成反応式を例示す

246

【化133】

(合成例16)

【0159】本発明の有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子の構成には各種態様があるが、基本的には有機発光層および該層を挟んだ一対の対向電極から構成されており、必要に応じて正孔注入層および/または電子注入層を設けた構成になっている。具体的には、①基板/陽極/発光層/陰極(図1(a))、②基板/陽極/正孔注入層/発光層/陰極(図1(b))、③基板/陽極/発光層/電子注入層/陰極(図1(c))、④基板/陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極(図1

(d))などが挙げられるが、本発明は必ずしもこの構 40 成に限定されるものではなく、それぞれにおいて発光 層,正孔注入層,電子注入層を複数層設けたり、またそれぞれにおいて正孔注入層/発光層、発光層/電子注入層、正孔注入層/発光層/電子注入層を繰返し積層した構成にしたり、発光層と電子注入層との間に電子注入材と発光材との混合層、正孔注入層と発光層との間に正孔注入材と発光材との混合層を設けたりまたそれぞれにおいて他の層を設けてもさしつかえない。

【0160】発光層は蒸着法、スピンコート法、キャスト法などにより形成してその膜厚は10~1000nmが好まし

く、より好ましくは20~150nmである。正孔注入層は蒸着法、スピンコート法、キャスト法などにより形成しその膜厚は10~1000nmが好ましく、より好ましくは40~200nmである。電子注入層は蒸着法、スピンコート法、キャスト法などにより形成しその膜厚は10~1000nmが好ましく、より好ましくは30~200nmである。

【0161】基板1は、ソーダガラス、無蛍光ガラス、 燐酸系ガラス、硼酸系ガラスなどのガラス板、石英、ア クリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹 脂、エポキシ系樹脂、ポリエチレン、ポリエステル、シ リコーン系樹脂などのプラスチック板およびプラスチッ クフィルム、アルミナなどの金属板および金属ホイルな どが用いられる。

【0162】陽極2は4eVより大きい仕事関数を持つものが好ましく、炭素、アルミニウム、パナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、銅、亜鉛、タングステン、銀、錫、白金、金などの金属およびこれらの合金、酸化亜鉛、酸化インジウム、ITO, NESA等の酸化錫もしくは酸化錫インジウム系等の複合化合物、沃化銅などの化合物、ZnO:Al、SnO2:Sbなど

の酸化物と金属の混合物、更にはポリ(3-メチルチオフェン)、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性ポリマーなどが用いられる。膜厚は10~1000nmが好ましく、より好ましくは10~200nmである。

【0163】陰極3は4eVより小さい仕事関数を持つものが好ましく、マグネシウム、カルシウム、ナトリウム、カリウム、チタニウム、インジウム、イットリウム、リチウム、ガドリニウム、イッテルビウム、ルテニウム、マンガン、アルミニウム、銀、錫、鉛などの金属及びこれらの合金、アルミニウム/酸化アルミニウム複10合体などが用いられる。膜厚は10~1000nmが好ましく、より好ましくは10~900nmである。

【0164】電極より光を取り出す場合は、陽極2、陰極3のうち少なくともどちらか一方は、透過率10%以上の透明又は半透明であり、陽極2のみが透過率10%以上の透明または半透明である場合は基板1も透明又は半透明であることが好ましい。

【0165】正孔注入層5に用いられる正孔輸送能を有 する正孔注入化合物の具体例としては、トリアゾール誘 導体(米国特許3,112,197号などに記載のもの)、オキ サジアゾール誘導体 (米国特許3,189,447号などに記載 のもの)、イミダゾール誘導体(特公昭37-16096号など に記載のもの)、ポリアリールアルカン誘導体(米国特 許3,615,402号、同3,820,989号、同3,542,544号、特公 昭45-555号、同51-10983号、特開昭51-93224号、同55-1 7105号、同56-4148号、同55-108667号、同56-36656号、 同55-156953号などに記載のもの)、ピラゾリン誘導体 及びピラゾロン誘導体(米国特許3,180,729、同4,278,7 46号、特開昭55-88064号、同55-88065号、同49-105537 号、同55-51086号、同56-80051号、同56-88141号、同57 30 -45545号、同54-112637号、同55-74546号などに記載の もの)、フェニレンジアミン誘導体(米国特許3.615.40 4号、特公昭51-10105号、同46-3712号、同47-25336号、 特開昭54-53435号、同54-110536号、同54-119925号など に記載のもの)、アリールアミン誘導体(米国特許3.56 7,450号、同3,180,703号、同3,240,597号、同3,658,520

号、同4,232,103号、同4,175,961号、同4,012,376号、 特公昭49-35702号、同39-27577号、特開昭55-144250 号、同56-223437号、西ドイツ特許1,110,518号などに記 載のもの)、アミノ置換カルコン誘導体(米国特許3.52 6,501号などに記載のもの)、オキサゾール誘導体(米 国特許3,257,203号などに記載のもの)、スチリルアン トラセン誘導体(特開昭56-46234号などに記載のも の)、フルオレノン誘導体(特開昭54-110837号などに 記載のもの)、ヒドラゾン誘導体(米国特許3.717.462 号、特開昭54-59143号、同55-52063号、同55-52064号、 同55-46760号、同55-85495号、同57-148749号、特開平3 -136059号、同3-138654号などに記載のもの)、スチル ベン誘導体(特開昭61-210363号、同61-228451号、同61 -14642号、同61-72255号、同62-47646号、同62-36674 号、同62-10652号、同62-30255号、同60-934454号、同6 0-94462号、同60-174749号、同60-175052号、同63-1496 52号、特開平1-173034号、同1-200262号などに記載のも の)、ポリフィリン化合物(特開昭63-295695号、特開 平2-12795号などに記載のもの)、芳香族第三級アミン 化合物及びスチリルアミン化合物(米国特許4.127.412 号、特開昭53-27033号、同54-58445号、同54-149634 号、同54-64299号、同55-79450号、同55-144250号、同5 6-119132号、同61-295558号、同61-98353号、同63-2956 95号、特開平1-274154号、同1-243393号、同3-111485 号、同1-274154号などに記載のもの)、ブタジエン化合 物(特開平3-111484号などに記載のもの)、ポリスチレ ン誘導体(特開平3-95291号などに記載のもの)、ヒド ラゾン誘導体(特開平3-137187号などに記載のもの)、 トリフェニルメタン誘導体、テトラフェニルベンジジン 誘導体(特開平3-54289号などに記載のもの)などを使 用することができるが、特に好ましくは、ポリフィリン 化合物、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン 化合物である。これらの化合物の代表例として、次に示 すものが挙げられる。

[0166] [化134]

249

(p-2)

$$C = CH - N$$

(p-3)

$$C = CH - CH_3$$

(p-4)

$$R = CH - N$$

(p-5)

$$\begin{array}{c|c} C_2H_5 & C_2H_5 \\ \hline \\ C_2H_5 & C_2H_5 \\ \hline \end{array}$$

[0167]

251

$$R \longrightarrow N \longrightarrow CH = N \longrightarrow N$$

(p-7)

$$\begin{array}{c|c} C_2 H_5 \\ C_2 H_5 \\ \end{array} \begin{array}{c|c} CH_3 \\ \end{array} \begin{array}{c|c} CC_2 H_5 \\ \end{array}$$

(p-8)

(p-9)

[0168]

【化136】

253

(p-10)

$$(p-11)$$

$$CH = N - N$$

$$(p-12)$$

$$R \longrightarrow CH = CH \longrightarrow R$$

$$(p-13)$$

(p-14)

$$\begin{array}{c|c} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array} \longrightarrow CH = N \longrightarrow N$$

[0169]

【化137】

256

$$\begin{array}{c|c} C_2H_5 \\ \hline C_2H_5 \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} C_2H_5 \\ \hline \end{array}$$

$$\begin{array}{c} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ \end{array}$$

$$C = CH - CH = C$$

$$C_2H_5$$
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5

[0170] [化138]

257

$$(p-20)$$

$$(p-21)$$

$$CH = N - N$$

$$CH_3$$

$$(p-22)$$

$$CH_3$$
 CH_3
 CH_3
 CH_3

$$(p-23)$$

$$(p-24)$$

[0171]

【化139】

260

$$(p-25)$$

$$(p-26)$$

$$R \longrightarrow CH = C \longrightarrow R$$

(p-27)

$$\begin{array}{c|c} & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & &$$

(p-28)

(p-29)

[0172]

【化140】

261

[0173]

263

(p-34)

$$R - HC = HC$$
 $CH = CH - R$

(p - 35)

$$C = CH - CH = C$$

$$C_2H_5$$

$$C_2H_5$$

$$C_2H_5$$

$$C_2H_5$$

(p-36)

(p-37)

(p-38)

$$R-N-CH=C < \frac{R}{R}$$

【0174】上記代表例中、Rはそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の続記5個の基:アルキル基、複素環基、アリール基、窒素2原子以上を含む基、不飽和鎖式炭化水素から誘導された1価の基:スチリル基、アニシル基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アリールオキシルボニル基、カルボキシル基、アシルオシルオキシル基、アラルキル基、アシルアミノ基、アシルオキシル基、水酸基、シアノ基、ニトロ基、スルホ基、スルホニウム基を表し、nは1以上の整数を表しまたMは金属原子を表す。

【0175】尚これらの具体例及び代表例によって本発

明は限定されるものではない。

【0176】電子注入層 6 に用いられる電子輸送能を有する電子注入化合物の具体例としては、ニトロ置換フルオレノン誘導チオピランジオキサイド誘導体、ジフェノキノン誘導体(「Polymer Preprints、Japan,vol.37,No3,P681,(1988)」、特開平3-152184号などに記載のもの)、ペリレンテトラカルボキシル誘導体(「Jpn.Journal of Applied Physics,vol.27,No2,L269(1988)」「Bu11.Chem.Soc.Jpn.,vol.25,L411(1952)」などに記載のもの)、アントラキノジメタン誘導体(特開昭57-149259号、同58-55450号、同61-225151号、同61-133750号、同63-104061号などに記載のもの)、フレオレニリデンメタン誘導体(特開昭60-69657号、同61-143764号、同61-

148159号などに記載のもの)、アントロン誘導体(特開 昭61-225151号、同61-233750号などに記載のもの)、オキサジアゾール誘導体(特開平3-79692号などに記載のもの)、ペリノン誘導体(特開平2-289676号などに記載のもの)、キノリン錯体誘導体などの化合物を使用する(n-1)

ことができる。これらの化合物の代表例として次に示す。 ものが挙げられる。

[0177]

【化142】

$$\begin{array}{c|c} NO_2 & & NO_2 \\ \hline & & \\ \hline & & \\ \end{array}$$

$$(n-2)$$

$$\begin{array}{c|c} NO_2 & NO_2 \\ NO_2 & \parallel & \\ \end{array}$$

$$(n-3)$$

$$(n-4)$$

$$0 = \bigcap_{R}^{R} 0$$

$$(n-5)$$

[0178]

【化143】

268

$$(n-6)$$

(n-7)

(n-8)

(n-9)

(n-10)

(n-11)

[0179]

【化144】

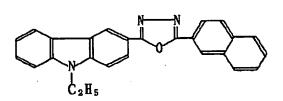
(n-12)

(n-13)

(n-14)

(n-15)

(n-16)



(n-17)

【0180】上記代表例中、Rはそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の続記5個の基;アルキル基、複素環基、アリール基、窒素2原子以上を含む基、不飽和鎖式炭化水素から誘導された1価の基;スチリル基、アニシル基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アリールオキシルボニル基、カルボキシル基、アシルオキシル基、アラルキル基、アシルアミノ基、アシルオキシル基、水酸基、シアノ基、ニトロ基、スルホ基、スルホニウム基を表し、またMは金属原子を表す。

【O 1 8 1】これらはあくまでも、説明のために示した 具体例及び代表例であり本発明を限定するものではない。

[0182]

【実施例】次に実施例によって本発明を具体的に説明する。

【0183】実施例1

陽極としてガラス上にITOを150nm成膜した基板(日本板硝子株式会社製P110E-H-PS)を所望の形にパターニングを行った後、アルミナ研磨剤にて水とともに研磨を行った。水洗後、水超音波洗浄10分間2回、アセトン超音波洗浄10分間2回、イソプロピルアルコール超音波洗浄10分間2回行い、さらに90℃にて熱風乾燥を行った。

【0184】つぎに基板に構造式(p-1)1,1-ビス (4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサンをタ ングステンボート(日本パックスメタル株式会社製SF 208)に入れ、8.0×10⁻⁷ Torrの真空条件下で0.2nm/sec の成膜速度で真空蒸着し81nmの正孔注入層を形成した。

【0185】次いで真空条件を破ることなく化合物(I-1)をモリブデンボート(日本バックスメタル株式会社製SS-1-9))に入れ、 8.0×10^{-7} Torrの真空条件下で0.2nm/secの成膜速度で63nmの発光層を積層蒸着した。

【0186】さらにこの上に真空条件を破ることなくMg: Ag(10:1原子比合金)を500nm真空蒸着し、陰極を形成した。

【0187】このようにして得られた有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子に外部電源を接続し21 V直流電圧の印加によって、最大輝度47.3cd/m²の発光が得られた。また温度23℃乾燥窒素ガス雰囲気下で21 V直流電圧印加による連続点灯を行ったところ、輝度の半減する時

間は1371時間であった。

【0188】実施例2~35及び比較例(1)

実施例1における正孔注入層に使用した化合物(p-1),層厚及び発光層に用いた化合物(I-1),層厚を次記表1~4に掲げた諸元に変えた他は全く同様にして、実施例,比較例の試料を作成し、点灯直流電圧を表1~4に示すように選んだ他は実施例1と全く同条件で同様の評価を行った。

【0189】尚表1には実施例1の諸元、評価結果も併記した。

【0190】 【表1】

-20

30

輝度半減期	hr/DV:23°C, N ₂	13/1/21	1346/21	1197/22	1302/21	1301/21	1359/19	1179/22	1352/21	1348/22	1455/20	1323/22	1398/21	1380/21	1341/22	1353/21
最大輝度	$(cd/m^2)/DV$	47.3/21	42, 4/21	39, 9/22	40.8/21	44.8/21	43.0/19	38.2/22	48.3/21	43.5/22	52. 6/20	45.0/22	48.9/21	46.1/21	45.8/22	44.0/21
	層厚(nm)	63	83	83	63	83	83	63	83	63	器	83	29	83	83	29
発光層	化合物No.	I-1	I-1	1-1	1-1	1-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I - 12	I - 14	I - 13	I -16	I -17
層	厚層(៣)	81	8	82	8	8	79	8	81	8	8	8	8	8	79	79
正孔注入	化合物No.	p-1	p-8-1	p-2	p - 4 - 1	p - 4 - 2	p - 4 - 3	p – 5	p - 24 - 1	p - 27 - 1	p —35	p-1	p-1	p-1	p-1	p-1
据元&	就类No. 存在	Π	2	ന	4	ഹ	9	~	~	6	10	11	12	13	14	15

[0191]

40 【表2】

															_	
輝度半減期	hr/DV;23°C, N2	1523/20	1479/20	1454/21	1438/21	1400/21	1378/21	1216/21	871/21	1616/21	975/16	653/25	2012/18	1398/21	1376/21	1341/22
最大輝度	$(cd/m^2)/DV$	61.3/20	56.8/20	53, 1/21	50. 7/21	45. 1/21	42.9/21	33. 4/21	20. 2/21	30, 3/21	40.4/16	60.6/25	50.5/18	47. 4/21	44.1/21	43. 2/22
	層厚(nm)	63	62	63	63	63	63	63	63	63	83	83	83	29	63	64
発光層	化合物No.	$\Pi - 4$	$\Pi - 1$	$\Pi - 2$	0-1	п —45	8 – 11	Ⅱ-1	п-28	п-32	ш — 92	四—98	Ⅱ – 1	N-1	N - 28	1V - 37
層	厚層(nm)	08	81	81	80	08	8	28	81	81	81	81	81	73	8	8
正孔注入層	化合物No.	p-1	p-1	p-1	p-1	p-1	p - 1	p - 1	p-1	p - 1	p-1	p - 1	p - 38 - 1	p-1	p-1	p – 1
諸元&	武料No. 机矿	16	17	18	19	20	21	22	23	24	. 25	26	27	28	59	30

【0192】 【表3】

器元格	正孔注入層	層	発光層		最大輝度	旗 架 未
試料No. 特性	化合物No.	(ฃํ)園蓟	化合物No.	(wu) <u> </u>	$(cd/m^2)/DV$	hr/DV;23°C, N ₂
31	p-1	61	IV —95	19	41.0/22	1322/22
32	p-1	8	V-1	63	44.9/21	1363/21
33	p-1	79	V -28	633	44.0/22	1370/22
34	p-1	%	V-37	62	41.5/22	1329/22
35	p-1	08	V-95	63	40. 7/22	1310/22
比較 (1)	p-1	80	(A)	64	28. 3/24	630/24

【0193】尚表中に掲げた例示化合物の置換基を特定 した化合物及び比較例の化合物(A)は下記の通りであ る。

[0194] [化145]

10

20

30

$$CH = CH - N \qquad (p-4-1)$$

$$CH_3C \qquad CH_3 \qquad (p-4-2)$$

$$CH_3C \qquad CH_3 \qquad (p-4-3)$$

$$CH_3 \qquad (p-4-3)$$

$$CH_3 \qquad (p-4-3)$$

$$CH_3 \qquad (p-4-3)$$

[0195]

$$C = CH$$

$$C = CH$$

$$(p-24-1)$$

$$\begin{array}{c}
C_2H_5 \\
C_2H_5
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
(p-27-1)
\end{array}$$

$$H_3 C \longrightarrow C H_3$$

$$C H_3 C \longrightarrow C H_3$$

$$C H_3 C \longrightarrow C H_3$$

(p-38-1)

[0196]

【発明の効果】本発明の構成により、最大輝度、輝度半減期共に比較試料のほぼ倍の値を示し実用性を著しく増すことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)~(d)は本発明の有機薄膜エレクトロ 40 ルミネッセンス素子態様例の断面図。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 陰極
- 4 発光層
- 5 正孔注入層
- 6 電子注入層

[図1]

(a)

		_
3.	陰極	
4.	発光層	
2.	陽極	
1.	基板	

(P)

3.	陰 極
4.	発光層
5.	正孔注入層
2.	陽極
1.	基板

(c)

3.	陰 極
6.	電子注入層
4.	発光層
2.	陽 極
1.	基板

(d)

3.	陰 極
6.	電子注入層
4.	発光層
5.	正孔注入層
2.	陽極
1.	基板

フロントページの続き

(72)発明者 芝田 豊子 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内 (72)発明者 玉城 喜代志 東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式 会社内